

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 103 630 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

30.05.2001 Patentblatt 2001/22

(51) Int Cl.7: **C23C 14/32, H01J 37/32**

(21) Anmeldenummer: 00124558.8

(22) Anmeldetag: 09.11.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 17.11.1999 DE 19955373

19.05.2000 DE 10024827

(71) Anmelder: **Applied Films GmbH & Co. KG**

63755 Alzenau (DE)

(72) Erfinder:

• Gebele, Thomas  
63579 Freigericht (DE)

• Bangert, Stefan  
36396 Steinau (DE)

• Budke, Elisabeth, Dr.

50354 Hürth (DE)

• Grimm, Helmut, Dr.

64291 Darmstadt (DE)

• Henrich, Jürgen

63694 Limeshain (DE)

• Honekamp, Jürgen

63457 Hanau (DE)

• Ulrich, Jürgen

61137 Schöneck (DE)

(74) Vertreter:

Herrmann-Trentepohl, Werner, Dipl.-Ing.

Patentanwälte

Herrmann-Trentepohl

Grosse - Bockhorni & Partner

Forstenrieder Allee 59

81476 München (DE)

### (54) Elektrodenanordnung

(57) Es wird eine Elektrodenanordnung zur plasma-unterstützten Beschichtung eines Substrats 3 mit einer wenigstens eine erste und eine zweite Materialkomponente umfassenden Materialschicht vorgeschlagen, wobei zur Erzeugung einer Plasmaentladung 35, insbesondere eine Bogenentladung, eine Anodenanordnung 5, welche die erste Materialkomponente an einer Anodenmaterialoberfläche 13 zur Verdampfung bereitstellt, und eine Katodenanordnung 7, welche die zweite Materialkomponente an einer Katodenmaterialoberfläche 25 zur Verdampfung bereitstellt, vorgesehen sind.

Die Elektrodenanordnung zeichnet sich dadurch aus, daß die Kathodenmaterialoberfläche 25 aus einem die Plasmaentladung 35 stützenden verdampfungsaktiven Teil 27 und einem die Plasmaentladung nicht stützenden verdampfungsinaktiven Teil 41 besteht. Vorzugsweise ist eine Bewegungserzeugungseinrichtung vorgesehen, die den verdampfungsaktiven Teil 27 und entsprechend den verdampfungsinaktiven Teil 41 über die Kathodenmaterialoberfläche 25 bewegt, um aus der ersten Materialkomponente hervorgehende Materialabscheidungen auf der Kathodenmaterialoberfläche 25 zu reduzieren.

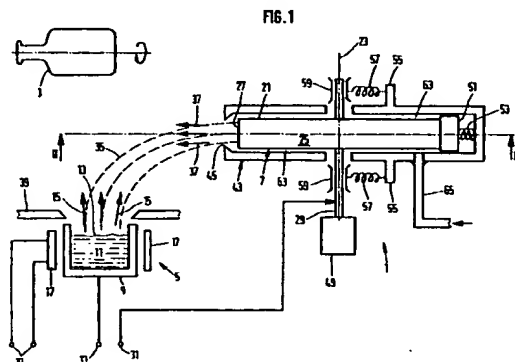


FIG. 1

EP 1 103 630 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Elektrodenanordnung zur plasmaunterstützten Beschichtung eines Substrats.

[0002] Eine solche Elektrodenanordnung wird beispielsweise eingesetzt, um auf einer Substratoberfläche eine oder mehrere Materialschichten abzuscheiden, so dass das Substrat über die Oberfläche bestimmte physikalische Eigenschaften bereitstellt. Anwendungen sind beispielsweise die Beschichtung einer Glasscheibe mit einer optisch wirksamen Schicht, so dass die Glasscheibe gewünschte Reflexions- bzw. Transmissions-eigenschaften aufweist, oder die Beschichtung einer Kunststoffolie mit einer Materialschicht, so dass die Kunststoffolie als Diffusionssperre wirksam ist.

[0003] Aus PCT/EP 99/00768 ist eine Elektrodenanordnung zur Beschichtung eines Substrats mit einer Materialschicht bekannt, welche zwei Materialkomponenten umfasst, wobei die zweite Materialkomponente als Dotierung zu einem geringeren Anteil in der Materialschicht enthalten ist als die erste Materialkomponente. Die erste Materialkomponente wird in einem Tiegel zur Verdampfung bereitgestellt, während die zweite Materialkomponente an der Oberfläche einer bezüglich des Tiegels als Kathode geschalteten Elektrode bereitgestellt wird. Zwischen der Kathode und dem entsprechend als Anode wirkenden Tiegel bildet sich aufgrund einer geeignet gewählten Potentialdifferenz und des Drucks und der Zusammensetzung eines zwischen Anode und Kathode vorhandenen Gases eine Bogenentladung aus. Aufgrund der Bogenentladung lösen sich Partikel der zweiten Materialkomponente von der Kathodenoberfläche, mischen sich und reagieren mit den von der Anode abgedampften Partikeln der ersten Materialkomponente, so dass sich auf einer in der Nähe der Kathode und der Anode angeordneten Substratoberfläche eine Materialschicht abscheidet, die die beiden Materialkomponenten enthält. Die Anteile der beiden Materialkomponenten in der abgeschiedenen Materialschicht können eingestellt werden, indem die Stärke der Verdampfung aus dem Tiegel und die Stärke der Bogenentladung in gewissem Rahmen unabhängig voneinander einstellbar sind.

[0004] Die Stärke und Effizienz der Bogenentladung wird hierbei durch die Oberflächeneigenschaften der Kathode beeinflusst. Bei der herkömmlichen Elektrodenanordnung besteht ein Problem darin, dass von der Anode abgedampfte Partikel der ersten Materialkomponente bzw. Reaktionsprodukte hiervon sich auf der Oberfläche der die zweite Materialkomponente bereitstellenden Kathode abscheiden. Hierdurch werden die Oberflächeneigenschaften der Kathode während des Betriebs der Elektrodenanordnung verändert, was zu zeitlichen Änderungen der Intensität und Effizienz der Bogenentladung führt und damit die Abscheidung von Materialschichten mit definierter Zusammensetzung auf dem Substrat erschwert. Insbesondere können Ab-

scheidungen der ersten Materialkomponente auf der Kathode dazu führen, dass die Bogenentladung erlischt und ein weiterer Betrieb der Elektrodenanordnung mit der verunreinigten Kathode unmöglich ist. Es ist dann ein Austausch der Kathode notwendig, welcher im Hinblick auf die Fertigungseffizienz der Materialschicht nachteilig ist.

[0005] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Elektrodenanordnung der eingangs geschilderten Art bereitzustellen, welche eine kontinuierlichere Beschichtung eines Substrats mit einer gewünschten Materialzusammensetzung erlaubt.

[0006] Die Erfindung geht dabei aus von einer Elektrodenanordnung zur plasmaunterstützten Beschichtung eines Substrats mit einer Materialschicht, welche wenigstens eine erste und eine zweite Materialkomponente umfasst. Zur Erzeugung einer Plasmaentladung sind hierbei eine Anodenanordnung und eine Kathodenanordnung vorgesehen, wobei die Anodenanordnung die erste Materialkomponente an einer Anodenmaterialoberfläche zur Verdampfung bereitstellt, und die Kathodenanordnung die zweite Materialkomponente entsprechend an einer Kathodenmaterialoberfläche bereitstellt.

[0007] Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass die Kathodenmaterialoberfläche in zwei Bereiche unterteilt ist, nämlich einen die Plasmaentladung stützenden verdampfungsaktiven Teil und einen die Plasmaentladung nicht stützenden verdampfungsinaktiven Teil. Bei einer gegebenen Grösse der Kathodenmaterialoberfläche und einer gegebenen Stärke der Plasmaentladung ist somit im Vergleich zu einer nicht in zwei Bereiche unterteilten Kathodenmaterial-Oberfläche die Intensität der Plasmaentladung pro Flächeneinheit im Bereich des verdampfungsaktiven Teils erhöht.

[0008] Ferner ist hierbei eine Bewegungserzeugungseinrichtung vorgesehen, welche die Anordnung des verdampfungsaktiven Teils auf der Kathodenmaterialoberfläche zeitlich ändert und den verdampfungsaktiven Teil somit über die Kathodenmaterialoberfläche bewegt. Hierdurch stützen zeitlich ständig sich ändernde Bereiche der Kathodenmaterialoberfläche die Plasmaentladung.

[0009] In Zusammenhang mit der Bewegungserzeugungseinrichtung oder alternativ hierzu ist eine Schutzgaszuführung auf die Kathodenoberfläche zweckmässig, wobei das Schutzgas so geführt wird, dass es in Richtung der abgedampften Partikel von der aktiven Kathodenoberfläche in dem Prozessraum austritt und verhindert, dass abgedampfte Materialkomponenten von der Anodenmaterialoberfläche auf die Kathoden gelangen und sich dort als isolierende Schicht niederschlagen. Als Gas wird hierbei inertes Schutzgas vorzugsweise verwendet. Hierbei genügt die Zuführung von Schutzgas auf den verdampfungsaktiven Teil der Kathodenoberfläche dergestalt, dass das Schutzgas in Richtung der Plasmaentladung in den Prozessraum austritt, jedoch ist es zweckmässig, die Schutzgasführung so zu legen, dass die gesamte Kathode von Schutzgas um-

spült wird.

[0010] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass eine intensive Plasmaentladung eine reinigende Wirkung auf die Kathodenmaterialoberfläche aufweist. Somit können während des Betriebs entstehende Abscheidungen der ersten Materialkomponente auf der Kathodenoberfläche durch die intensive Plasmaentladung ständig wieder entfernt werden, um eine zeitlich konstante Plasmaentladung zu erzielen.

[0011] Bei einem gewünschten Anteil der zweiten Materialkomponente in der abgeschiedenen Materialschicht ist der Intensität der Plasmaentladung allerdings eine Grenze gesetzt, da sich sonst der Anteil der zweiten Materialkomponente in der Materialschicht zu stark erhöhen würde. Diese somit vorgegebene Intensität der Plasmaentladung könnte dann aber zu gering sein, um Abscheidungen der ersten Materialkomponente auf der Kathodenmaterialoberfläche zu entfernen.

[0012] Durch die erfindungsgemäße Unterteilung der Kathodenmaterialoberfläche in einen verdampfungsaktiven Teil und einen verdampfungsinaktiven Teil ist es durch geeignete Wahl des Flächenanteils des verdampfungsaktiven Teils an der Gesamtfläche der Kathodenmaterialoberfläche allerdings möglich, in dem verdampfungsaktiven Teil der Kathodenmaterialoberfläche die Plasmaentladung derart intensiv auszubilden, dass dort die Abscheidungen der ersten Materialkomponente im wesentlichen entfernt werden. Es wird somit die Kathodenmaterialoberfläche durch die Bogenentladung lokal gereinigt, und die Bewegung des verdampfungsaktiven Teils über die Kathodenmaterialoberfläche führt schließlich zu einer Reinigung im wesentlichen der gesamten Kathodenmaterialoberfläche, so dass die Kathode insgesamt zeitlich im wesentlichen konstante oder im Vergleich zur herkömmlichen Elektrodenanordnung sich weniger ändernde Oberflächeneigenschaften aufweist und insbesondere ein Zusammenbruch der Bogenentladung aufgrund der Abscheidungen der ersten Materialkomponente auf der Kathodenmaterialoberfläche weitgehend vermeidbar ist.

[0013] Hierbei ist selbstverständlich der Übergang zwischen dem verdampfungsaktiven Teil zum verdampfungsinaktiven Teil der Kathodenmaterialoberflächen nicht notwendigerweise mikroskopisch scharf, so daß die beiden Teile je nach Auslegung der Elektrodengeometrie in einem mehr oder weniger breiten Übergangsbereich ineinander übergehen können.

[0014] Die Bewegung des verdampfungsaktiven Teils über die Kathodenmaterialoberfläche erfolgt vorzugsweise dadurch, dass eine Blendenanordnung vorgesehen ist, deren Blendenöffnung den verdampfungsaktiven Teil für die Plasmaentladung exponiert und welche den verdampfungsinaktiven Teil der Kathodenmaterialoberfläche gegenüber der Plasmaentladung abschattet. Hierbei ist dann ein Antrieb vorgesehen, um die Blendenöffnung relativ zu der Kathodenmaterialoberfläche zu bewegen. Bezüglich der Anodenanordnung ist die Blendenöffnung hierbei vorzugsweise feststehend

angeordnet.

[0015] Gemäss einer bevorzugten Ausgestaltung ist die Kathodenmaterialoberfläche hierbei als Zylinder-aussenmantelfläche ausgebildet, welche durch den Antrieb um die Zylinderachse drehantreibbar ist.

[0016] Alternativ hierzu und ebenfalls bevorzugt ist eine Ausgestaltung, bei der die Kathodenmaterialoberfläche als Kreisringfläche ausgebildet ist, welche durch den Antrieb um eine senkrecht zu der Kreisringfläche sich erstreckende Zentralachse drehantreibbar ist.

[0017] Weiterhin ist alternativ hierzu und ebenfalls bevorzugt eine Ausgestaltung der Kathodenmaterialoberfläche als sich linear erstreckende Fläche eines Kathodenmaterialkörpers vorgesehen, welcher durch den Antrieb in eine Erstreckungsrichtung der Fläche hin- und herbewegbar ist.

[0018] Vorzugsweise umgreift die Blendenanordnung die Kathode wenigstens teilweise haubenartig derart, dass zwischen dem den verdampfungsinaktiven Teil gegenüber der Plasmaentladung abschattenden Teil der Blendenanordnung und der Kathodenmaterialoberfläche ein Zwischenraum verbleibt. In diesen Zwischenraum wird dann ein Spülgas extern eingeleitet, welches aus dem Zwischenraum durch die Blendenöffnung entweicht. Hierdurch wird im Bereich der Blendenöffnung und damit im Bereich des verdampfungsaktiven Teils der Kathodenmaterialoberfläche ein Gasstrom erzeugt, der weg von der Kathodenmaterialoberfläche gerichtet ist. Dieser Gasstrom weg von der Oberfläche vermindert die Zahl der auf der Kathodenmaterialoberfläche auftreffenden Partikel der ersten Materialkomponente bzw. Reaktionprodukten hiervon und unterstützt somit den gleichmässigen Betrieb der Elektrodenanordnung.

[0019] Alternativ zur oder in Kombination mit der Blendenanordnung ist vorzugsweise die Ausbildung der Kathodenmaterialoberfläche als konvexe Fläche vorgesehen, so dass die Plasmaentladung in einem zu der Anode hinweisenden Bereich der Kathodenmaterialoberfläche stattfindet und dadurch den verdampfungsaktiven Teil definiert. Hierbei ist dann ein Antrieb vorgesehen, der die Orientierung des Kathodenmaterialkörpers bezüglich der Anode ändert, um den verdampfungsaktiven Teil über die Kathodenmaterialoberfläche zu bewegen.

[0020] Zur Unterstützung der Reinigungswirkung der Plasmaentladung auf die Kathodenmaterialoberfläche sind vorzugsweise Reinigungsmittel vorgesehen, die im Bereich des verdampfungsinaktiven Teils Materialabscheidungen auf der Kathodenmaterialoberfläche entfernen. Da der verdampfungsinaktive Teil der Kathodenmaterialoberfläche an der Plasmaentladung nicht teilnimmt, ist in diesem Bereich ein Zugang zu der Kathodenmaterialoberfläche einfach möglich, und ggf. auf der Kathodenmaterialoberfläche vorhandene Verunreinigungen können dann dort vergleichsweise einfach entfernt werden.

[0021] Die Reinigungsmittel umfassen vorzugsweise eine Abstreifvorrichtung, insbesondere eine Bürste,

oder/und eine die Kathodenmaterialoberfläche abrasiv bearbeitende Vorrichtung oder/und eine die Kathodenmaterialoberfläche spanabhebend bearbeitende Vorrichtung. Hierbei ist es auch möglich, dass die Reinigungsmittel nicht nur die Materialabscheidungen, sondern auch Teile des Kathodenmaterialkörpers selbst entfernen, so dass dieser ständig eine reproduzierbare, insbesondere plane, Kathodenmaterialoberfläche bereitstellt.

**[0022]** Um eine möglichst gleichmässige räumliche Verteilung der von der Kathodenmaterialoberfläche ausgehenden Partikel der zweiten Materialkomponente bezüglich der Anode zu erzielen, umfasst die Kathodenanordnung vorzugsweise eine Mehrzahl von mit räumlichem Abstand voneinander angeordneten verdampfungsaktiven Teilen der Kathodenmaterialoberfläche.

**[0023]** Obwohl die aufgrund der Bogenentladung der ersten Materialkomponente zugeführte Energie deren Verdampfung wenigstens teilweise unterstützt, ist vorzugsweise eine Heizeinrichtung für die erste Materialkomponente vorgesehen. Hierdurch ist es möglich, die Anteile der ersten bzw. der zweiten Materialkomponente an der abgeschiedenen Materialschicht unabhängig voneinander einzustellen. Die Heizeinrichtung ist vorzugsweise ein heizbarer Schmelztiegel zur Verflüssigung der ersten Materialkomponente.

**[0024]** Gemäss einer bevorzugten Ausgestaltung umfasst die erste Materialkomponente Silicium und die zweite Materialkomponente Kupfer oder/und Zink oder Messing. Diese Elektrodenanordnung wird dann vorzugsweise eingesetzt zur Beschichtung von Kunststoffen, wie insbesondere Polyethylenterephthalat (PET), insbesondere zur Verwendung als Verpackung für Lebensmittel, mit einer Materialschicht, die eine Diffusionssperre bzw. Permeationssperre bereitstellt. Das Substrat für die Beschichtung kann hierbei eine Verpackungsfolie sein, die als Bandmaterial an der Elektrodenanordnung vorbeigeführt wird, oder es handelt sich vorzugsweise um einen Behälter und weiter bevorzugt um eine Getränkeflasche aus PET, welche an der Elektrodenanordnung zur Beschichtung vorbeigeführt werden und hierbei weiter bevorzugt rotieren, so dass die Beschichtung gleichförmig über den Umfang der Flasche erfolgt. Vorzugsweise ist hierbei eine Mehrzahl von mit Abstand voneinander und in Reihe oder versetzt zueinander angeordneten Elektrodenanordnungen vorgesehen.

**[0025]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Zeichnungen erläutert. Hierbei zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform der Erfindung im Querschnitt;  
 Fig. 2 einen Schnitt durch eine in Fig. 1 dargestellte Kathodenanordnung entlang der Linie II-II,  
 Fig. 3 eine der Fig. 1 entsprechende Darstellung einer zweiten Ausführungsform

- der Erfindung,  
 eine der Fig. 1 entsprechende Darstellung einer dritten Ausführungsform der Erfindung,  
 eine der Fig. 1 entsprechende Darstellung einer vierten Ausführungsform der Erfindung, und  
 Ausführungsformen mit einer feststehenden Elektrodenanordnung.

**[0026]** Fig. 1 zeigt eine Elektrodenanordnung 1 zur Beschichtung einer Getränkeflasche 3 aus PET mit einer als Diffusionsbarriere wirkenden Materialschicht aus im wesentlichen  $\text{SiO}_x$ , welche mit Metallatomen dotiert ist. Die Beschichtung findet in einer Vakuumatmosphäre bei einem Druck von etwa  $2 \times 10^{-4}$  mbar statt. Die Elektrodenanordnung 1 umfasst eine Anodenanordnung 5 und eine Kathodenanordnung 7.

**[0027]** Die Anodenanordnung 5 umfasst einen Tiegel 9, in dem eine Siliciumschmelze 11 aufgenommen ist, von deren Oberfläche 13 Siliciumpartikel in den Gasraum über dem Tiegel 19 und in Richtung hin zu der Getränkeflasche 3 abdampfen. Pfeile 15 symbolisieren hierbei die von der Siliciooberfläche 13 abdampfenden Partikel.

**[0028]** Der Tiegel 9 ist mittels einer elektrischen Heizeinrichtung 17 geheizt, welcher über Anschlüsse 19 Heizenergie aus einer nicht dargestellten gesteuerten Stromquelle zugeführt wird. Die Anodenanordnung 5 entspricht im wesentlichen der Anordnung, wie sie in PCT/99/00768 beschrieben ist, auf welche hier voll umfänglich Bezug genommen wird.

**[0029]** Die Kathodenanordnung 7 umfasst einen zylindrischen Kathodenkörper 21 aus Messing mit einer Zylinderachse 23 und einer Aussenmantelfläche 25, wobei ein der Siliciumschmelze 11 naheliegender Teil 27 der Zylindermantelfläche 25 orthogonal und schräg versetzt zu der Oberfläche 13 der Siliciumschmelze 11 angeordnet ist. Der Zylinderkörper 21 aus Messing ist über eine fest mit diesem verbundene und entlang der Zylinderachse 23 sich erstreckende Welle 29 mit einer Zuführungsleitung 31 elektrisch kontaktiert.

**[0030]** Ferner ist die Siliciumschmelze 11 über den Tiegel 9 mit einer Zuführungsleitung 33 elektrisch kontaktiert, wobei die Zuführungsleitungen 31 und 33 mit einer weiteren nicht dargestellten gesteuerten Stromquelle derart verbunden sind, dass der Zylinderkörper 21 als Kathode geschaltet ist und die Siliciumschmelze 11 als Anode geschaltet ist. Durch entsprechende Einstellung der Spannung zwischen den Anschlüssen 31 und 33 wird zwischen der Kathodenanordnung 7 und der Anodenanordnung 5 eine Bogenentladung aufrecht erhalten, wobei gestrichelte Linien 35 Bahnen der Bogenfunken andeuten. Die Bogenentladung kann mittels einer oder mehrerer in den Figuren nicht dargestellten Hilfselektroden gezündet werden. Durch die Bogenentladung werden aus dem der Anodenanordnung 5 naheliegenden Teil 27 der Zylinderumfangsfläche 25 Partikel

**[0033]** Durch die Beschränkung des verdampfungsaktiven Teils 27 der Zylindermantelfläche 25 auf lediglich einen Teil der Zylindermantelfläche 25 und die entsprechende Verstärkung der Intensität der Bogenentladung in dem verdampfungsaktiven Teil 27 ist es jedoch möglich, die Intensität der Bogenentladung dort derart hoch auszulegen, dass die Bogenentladung 35 selbst

**[0036]** In einen zwischen dem Zylinderaußenmantel 25 und der Blende 43 gebildeten Zwischenraum 63 wird über eine Leitung 65 ein Gas, z. B. Sauerstoff, eingeführt. Wenigstens ein Teil des über die Leitung 65 zugeführten Gases tritt aus dem Zwischenraum 63 durch die Blendenöffnung 45 in Richtung zu dem Gasraum zwischen Siliciumschmelze 11 und Getränkeflasche 3 aus, wie dies in Fig. 2 durch Pfeile 65 angedeutet ist. Der hierdurch entstehende Gasstrom 65 ist entgegengesetzt zur Bewegungsrichtung 47 der Partikel gerichtet, die zu den ungewünschten Ablagerungen auf der Zylindermantelfläche 25 führen. Hierbei werden Gaspartikel 65 mit dem Strom unerwünschter Partikel 47 kollidieren

und diese von ihrem Weg durch die Blendenöffnung 45 und darauffolgender Abscheidung auf der Zylindermantelfläche 25 abbringen, wodurch der unerwünschte Effekt der Materialabscheidung auf der Zylindermantelfläche 25 ebenfalls reduziert wird.

[0037] Nachfolgend werden Abwandlungen der in den Fig. 1 und 2 dargestellten Ausführungsform der Erfindung erläutert. Hierbei sind einander entsprechende Komponenten mit den gleichen Bezugszeichen wie in den Fig. 1 und 2 bezeichnet, zu ihrer Unterscheidung jedoch mit einem ergänzenden Buchstaben versehen. Ferner wird hierbei auf die gesamte vorangehende Beschreibung Bezug genommen.

[0038] In Fig. 3 ist eine weitere Ausführungsform der Erfindung dargestellt, welche der vorangehend beschriebenen Ausführungsform im wesentlichen entspricht und im Unterschied hierzu lediglich eine andere Konfiguration des Kathodenmaterialkörpers aufweist, der gemäß Fig. 3 ebenfalls als Messingzylinder 21 ausgebildet ist, jedoch um eine Drehachse 23a drehbar ist, die in Richtung hin zu einer Anodenanordnung 5a ausgebildet ist, so daß ein verdampfungsaktiver Teil 27a der Oberfläche des Messingzylinders 21a auf einer Stirnfläche des Zylinders 21a angeordnet ist. Bei Drehung des Messingzylinders 21a durch einen Motor 49a um die Drehachse 23a bestreicht der verdampfungsaktive Teil 27a eine Kreisringfläche auf dem Zylinderboden 71. Der verdampfungsaktive Teil 21 der Zylinderbodenfläche 71 wird hierbei definiert durch eine Blendenöffnung 45a einer den übrigen Teil der Zylinderbodenfläche abschattenden Blendenanordnung 43a.

[0039] Bei der in Fig. 4 dargestellten Elektrodenanordnung 1b ist der Messingkörper als sich längs erstreckender Stab 21b ausgebildet, dessen auf eine Anodenanordnung 5 zuweisende Flachseite 25b im wesentlichen abgeschattet ist durch eine Blendenanordnung 43b, in welcher eine Blendenöffnung 45b ausgenommen ist, um auf der Flachseite 25b einen verdampfungsaktiven Teil 27b zu begrenzen. An eine von der Flachseite 25b wegweisende Flachseite 73 des Messingstabs 21b greifen sich an der Blendenanordnung 43b abstützende Federn 53b an, welche den Stab 21b mit seiner Flachseite 25b in Richtung hin zu der Anodenanordnung 5 gegen Schleifklötze 51b drücken, welche an der Blendenanordnung 43b festgelegt sind. Der Messingstab 21b ist mit einem Antriebsstab 75 gekoppelt, der wiederum mit einem in der Fig. 4 nicht dargestellten Antrieb verbunden ist, um den Stab 21b zur Hin- und Herbewegung anzutreiben. Durch die Hin- und Herbewegung wird der verdampfungsaktive Teil 27b der Flachseite 25b auf dieser ebenfalls hin und her bewegt, so daß nach und nach verschiedene Bereiche der Flachseite 25b als verdampfungsaktive Teile 27 wirken, wodurch die negative Wirkung von Abscheidungen von Partikeln 47b, welche aus der Siliciumschmelze 27b stammen, vermindert wird.

[0040] In Fig. 5 ist eine Elektrodenanordnung 1c mit einer Anodenanordnung 5c, welche ebenfalls eine Sil-

ciumschmelze 11c umfaßt, und einer Kathodenanordnung 7c schematisch dargestellt. Die Kathodenanordnung 7c umfaßt hierbei einen bezüglich der Anodenanordnung 5c feststehenden Kathodenmaterialring 21c aus Messing, welcher zentral oberhalb der Siliciumschmelze 11c angeordnet ist. Radial innerhalb des Messingrings 21c ist eine Kreisringblende 43c angeordnet, welche über einen Motor 49c und eine Andruckrolle 81 zur Drehung um ihre Symmetrieachse 83 angetrieben ist. Die Ringblende 43c schattet einen großen Teil der Zylinderinnenmantelfläche 25c des Messingrings 21c ab, während eine Mehrzahl in Umfangsrichtung verteilt angeordneter Blendenöffnungen 45c in der Ringblende 43c verdampfungsaktive Teile 27c auf der Zylinderinnenfläche 25c des Messingrings 21c für eine Bogenentladung 35c exponiert, wobei alle übrigen Bereiche der Zylinderinnenmantelfläche 25c als verdampfungsinaktive Teile 41c gegenüber der Bogenentladung 35c abgeschattet sind. Durch die Drehung der Ringblende 43c um ihre Achse 81 bewegen sich die verdampfungsaktiven Teile 27c in Umfangsrichtung über die Zylinderinnenmantelfläche 25c des Messingrings 21c, so daß nach und nach die gesamte Innenmantelfläche 25c der reinigenden Wirkung durch die intensive Bogenentladung 35c ausgesetzt ist, um von der Siliciumschmelze 11c ausgehende Materialablagerungen auf derselben zu entfernen.

[0041] Bei den Ausführungsformen gemäß Fig. 1 und 2 sowie Fig. 4 wird die Reinigung der Kathodenmaterialfläche unterstützt durch die Wirkung von Schleifklötzen. Derartige Maßnahmen können auch bei den Ausführungsformen gemäß Fig. 3 und 5 vorgesehen sein. Hierbei können alternativ zu den Schleifklötzen, die abrasiv wirken, auch Abstreifeinrichtungen in Form von Bürsten oder spanabhebende Vorrichtungen, wie Drehmeißel oder Fräser, vorgesehen sein. Diese Reinigungsvorrichtungen können hierbei auch relativ zu der Blendenanordnung bewegt sein, wie etwa rotierende Bürsten oder Fräser. Ferner können die Reinigungsmittel auch andere physikalische Techniken, wie etwa Ionenbombardierung oder Ätzen usw., umfassen.

[0042] Um das Auftreffen der unerwünschten Partikel auf der Kathodenmaterialoberfläche und deren darauffolgendes Anhaften daran zu mindern, weist die Ausführungsform gemäß Fig. 1 und 2 eine Gaszuführungseinrichtung auf, welche einen Gasstrom aus der Blendenöffnung heraus erzeugt. Derartige Maßnahmen können auch an den Ausführungsformen gemäß Fig. 3 bis 5 getroffen sein.

[0043] Bei den in den Fig. 6 und 7 dargestellten Ausführungsformen handelt es sich um feststehende Elektrodenanordnungen, bei denen sowohl die Blende wie auch die Kathode feststehend, also nicht rotierend oder für den Betriebsablauf translatorisch bewegbar ausgebildet ist. In der Ausführungsform nach Fig. 6 ist die Blende mit 43d bezeichnet, welche die nur strichliert dargestellte Kathode 21d haubenartig umgreift. Die Haube 43d weist an der Vorderseite eine Blendenöff-

nung 45d auf, welche den verdampfungsaktiven Teil 27c der Kathode 21d für die Bogenentladung freigibt. Die übrigen Teile der Elektrodenanordnung sind konventioneller Bauart, so dass eine weitere Darlegung der Konstruktion entbehrlich ist. Allerdings wird über eine Gaszuführleitung 80 inertes Schutzgas, insbesondere Sauerstoff, Argon oder ein Sauerstoff-Argon-Gasgemisch oder ein anderes geeignetes Gas-/Gasgemisch, auf den Bereich des verdampfungsaktiven Teils 27d der Kathode innerhalb der Haube 43d zugeführt und zwar von einer nur strichliert dargestellten Schutzgasquelle 81. Das damit direkt vor die Kathodenoberfläche eingelassene Schutzgas, welches hier im Bereich nahe der Blendenöffnung 45d eingelassen wird, tritt über die Blendenöffnung 45d zusammen mit den vom verdampfungsaktiven Teil 27d der Kathode abgedampften Partikeln über die Blendenöffnung 45d aus, so dass vor der Kathode ein eigenständiges und von der Si-Dampf Wolke unabhängiges Plasma erzeugt und aufrecht erhalten werden kann. Durch das Entkoppeln von der Si-Dampf Wolke kann die Bogenentladung und damit der Plasmaprozess erheblich stabiler und konstant über längere Prozesszeiten betrieben werden.

[0044] Dies ist besonders vorteilhaft für ein Nachchargieren der Verbrauchsmaterialien. Ohne die Schutzgaszuführung würde die vorhandene restliche Si-Dampf Wolke im Zeitraum des Nachchargierens der Kathode die Kathodenoberfläche derart stark belegen, dass ein sicheres Wiederzünden und/oder Weiterbetrieb nicht mehr zufriedenstellend gewährleistet werden könnte.

[0045] Bei der Ausführungsform nach Fig. 7, in welcher die selben Bezugszeichen wie in Fig. 6 verwendet worden sind, erfolgt die Zufuhr des Schutzgases von der rückwärtigen Seite der Kathode 21d her, also von einer Seite abgewendet und gegenüberliegend von der Blendenöffnung 45d. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass die Kathode vollständig vom Schutzgas überströmt und damit geschützt wird gegen Zutritt von Partikeln aus der Si-Dampf Wolke. Dadurch wird wiederum sehr wirksam eine Vergiftung der Kathodenoberfläche durch verdampfte Si-Oxide verhindert und damit vermieden, dass die Oberfläche der Kathode hierdurch teilweise mit einer isolierenden Schicht bedeckt wird, was eine Zündung des Bogens verhindern würde, und langfristig auch die Ausnutzung der Kathode und die Betriebsdauer stark einschränken würde. Durch die Schutzgaszuführung wird ein Bereich höheren Partialdruckes vor der Kathodenoberfläche erzeugt, wobei das Schutzgas durch die Blendenöffnung zum Prozessraum ausströmt. Die verwendete Gasmenge pro Kathode liegt zwischen 5 sccm bis 50 sccm, vorzugsweise beträgt sie 10 sccm.

[0046] Die in den Fig. 6 und 7 dargestellte feststehende Elektrodenanordnung kann als eine Elektrodenanordnung seitlich versetzt oberhalb des Tiegels mit der Siliciumschmelze angeordnet werden. Es können jedoch auch mehrere Elektrodenanordnungen gegenüberliegend oder über den Umfang des Tiegels grup-

piert angeordnet vorgesehen sein.

[0047] Neben der beschriebenen Beschichtung von Getränkeflaschen aus Kunststoff kann die Elektrodenanordnung für jegliche andere Art von Beschichtung eingesetzt sein. Insbesondere ist hierbei an die Beschichtung von Flachmaterial, insbesondere in Form von Bandmaterial, gedacht. Eine gleichmäßige Beschichtung größerer Flächen wird hierbei vorzugsweise dadurch erzielt, dass eine Mehrzahl von Elektrodenanordnungen in Reihen oder/und versetzt zueinander angeordnet ist.

[0048] Bei den vorangehend beschriebenen Ausführungsformen ist die abzuscheidende Materialschicht eine  $\text{SiO}_x$ -Schicht, welche mit Metallatomen dotiert ist, die von der Messingkathode herausgelöst wurden. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Materialien beschränkt, so dass jegliche andere Materialien zum Einsatz kommen können, wobei eine Hauptkomponente der Materialschicht durch anodische Verdampfung und eine Dotierungskomponente der Materialschicht durch Herauslösen aus einer Plasmaentladungskathode bereitgestellt sein können.

[0049] Es ist ebenfalls daran gedacht, eine Kühleinrichtung für den Kathodenmaterialkörper vorzusehen. Eine derartige Kühleinrichtung kann beispielsweise mittels wasserdurchflossener Rohre gebildet sein.

[0050] Neben den vorangehend beschriebenen Geometrien des Kathodenmaterialkörpers sind für diesen auch andere Geometrien denkbar, welche die Unterteilung der Kathodenmaterialoberfläche in einen verdampfungsaktiven und einen verdampfungsinaktiven Teil ermöglichen.

## 35 Patentansprüche

1. Elektrodenanordnung zur plasmaunterstützten Beschichtung eines Substrats (3) mit einer wenigstens eine erste und eine zweite Materialkomponente umfassenden Materialschicht, wobei zur Erzeugung einer Plasmaentladung, insbesondere eine Bogenentladung (35), eine Anodenanordnung (5), welche die erste Materialkomponente an einer Anodenmaterialoberfläche (13) zur Verdampfung bereitstellt, und eine Kathodenanordnung (7), welche die zweite Materialkomponente an einer Kathodenmaterialoberfläche (25) bereitstellt, vorgesehen sind, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kathodenmaterialoberfläche (25) aus einem die Plasmaentladung (35) stützenden verdampfungsaktiven Teil (27) und einem die Plasmaentladung nicht stützenden verdampfungsinaktiven Teil (41) gebildet ist.
2. Elektrodenanordnung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine den verdampfungsaktiven Teil (27) und entsprechend den verdampfungsinaktiven Teil (41) über die Kathodenmaterialoberfläche (25) bewegendende Bewegungserzeugungsein-

- richtung (49) vorgesehen ist, um aus der ersten Materialkomponente hervorgehende Materialabscheidungen auf der Kathodenmaterialoberfläche (25) zu reduzieren.
3. Elektrodenanordnung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bewegungserzeugungsanordnung eine den verdampfungsaktiven Teil (27) an einer Blendenöffnung (45) für die Plasmaentladung (35) exponierende und den verdampfungsinaktiven Teil (41) entsprechend gegenüber der Plasmaentladung (35) abschattende Blendenanordnung (43) und einen die Blendenöffnung (45) relativ zu der Kathodenmaterialoberfläche (25) bewegendem Antrieb (49) umfaßt. 5
  4. Elektrodenanordnung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Blendenöffnung (45; 45a; 45c) bezüglich der Anodenanordnung (5; 5a; 5c) feststehend angeordnet ist. 10
  5. Elektrodenanordnung nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kathodenmaterialoberfläche als Zylinderaußenmantelfläche (25) eines Kathodenmaterialkörpers (21) ausgebildet ist, welcher durch den Antrieb (49) um seine Zylinderachse (23) drehantreibbar ist. 15
  6. Elektrodenanordnung nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kathodenmaterialoberfläche als Kreisringfläche (71) eines Kathodenmaterialkörpers (21 a) ausgebildet ist, welcher durch den Antrieb (49a) um eine senkrecht zu der Kreisringfläche sich erstreckende Zentralachse (23a) drehantreibbar ist. 20
  7. Elektrodenanordnung nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kathodenmaterialoberfläche als sich linear erstreckende Fläche (25b) eines Kathodenmaterialkörpers (21b) ausgebildet ist, welcher durch den Antrieb in einer Erstreckungsrichtung der Fläche (25b) hin und her bewegbar ist. 25
  8. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Blendenanordnung (43) die Kathodenmaterialoberfläche (25) zur Bildung der die Plasmaentladung (35) nicht stützenden verdampfungsinaktiven Teil (27) wenigstens teilweise haubenartig umgreift. 30
  9. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** Schutzgas vor die Kathodenmaterialoberfläche, vorzugsweise dem verdampfungsaktiven Teil (27, 27a - d) der Kathodenmaterialoberfläche über eine Gaszuführungseinrichtung zugeführt wird. 35
  10. Elektrodenanordnung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schutzgas in einen Zwischenraum (63) zwischen der Blendenanordnung (43) und der Kathodenmaterialoberfläche (25) derart vorgesehen ist, dass das zugeführte Schutzgas wenigstens teilweise durch die Blendenöffnung hin zu der Plasmaentladung aus dem Zwischenraum zwischen Kathodenmaterialoberfläche und Blendenanordnung (43, 43a - 43d) entweicht. 40
  11. Elektrodenanordnung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schutzgas auf der der Blendenöffnung (27, 27a - 27d) abgewandten rückwärtigen Seite der Kathodenmaterialoberfläche zugeführt wird. 45
  12. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kathodenmaterialoberfläche als konvexe Oberfläche (25) eines Kathodenmaterialkörpers (21) ausgebildet ist, so dass die verdampfungsaktive Fläche (27) an einem zu der Anodenmaterialoberfläche (13) hinweisenden Bereich der Oberfläche (25) ausgebildet ist, und dass durch den Antrieb (49) die Orientierung des Kathodenmaterialkörpers (21) bezüglich der Anodenmaterialoberfläche (13) änderbar ist. 50
  13. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** Reinigungsmittel (51; 51b) vorgesehen sind, um die Materialabscheidungen im Bereich des verdampfungsinaktiven Teils (41) der Kathodenmaterialoberfläche (25; 25b) zu entfernen. 55
  14. Elektrodenanordnung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reinigungsmittel eine Abstreifvorrichtung, insbesondere eine Bürste, oder/und eine die Kathodenmaterialoberfläche abrasiv bearbeitende Vorrichtung (51; 51b) oder/und eine die Kathodenmaterialoberfläche spanabhebend bearbeitende Vorrichtung umfaßt.
  15. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Nachführvorrichtung (29, 61; 53b, 51b) vorgesehen ist, welche einen Abstand zwischen der Anodenmaterialoberfläche (13; 13b) und dem verdampfungsaktiven Teil (27; 27b) der Kathodenmaterialoberfläche (25; 25b) im wesentlichen konstant hält.
  16. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kathodenanordnung (7c) eine Mehrzahl von mit räumlichem Abstand voneinander angeordneten verdampfungsaktiven Teilen (27c) der Kathodenmaterialoberfläche (25c) umfaßt.



17. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anodenanordnung (5) einen heizbaren Schmelztiegel (9) zur Verflüssigung der ersten Materialkomponente (11) umfaßt. 5
18. Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die erste Materialkomponente Silicium und die zweite Materialkomponente Kupfer oder/und Zink oder Messing oder/und Magnesium umfaßt. 10
19. Verwendung der Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Beschichtung von Verpackungsmaterial, insbesondere aus PET und insbesondere in Form einer Getränkeflasche (3) mit einer diffusionsdämmenden oder/und permeationsdämmenden Materialschicht. 15
20. Verwendung der Elektrodenanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 19 zur Beschichtung von Bandmaterial, insbesondere in Form eines Folienbands. 20

25

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

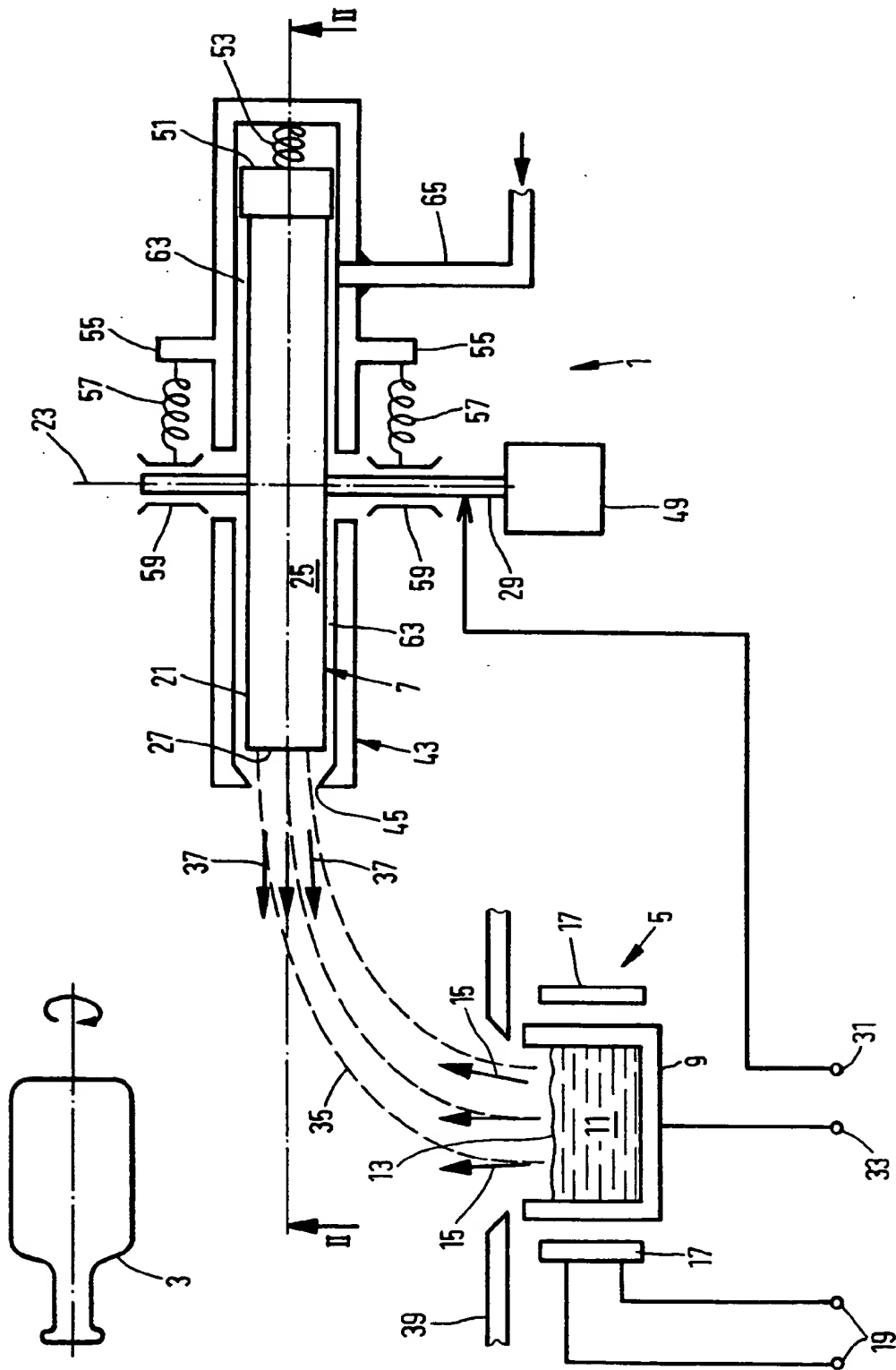


FIG. 2

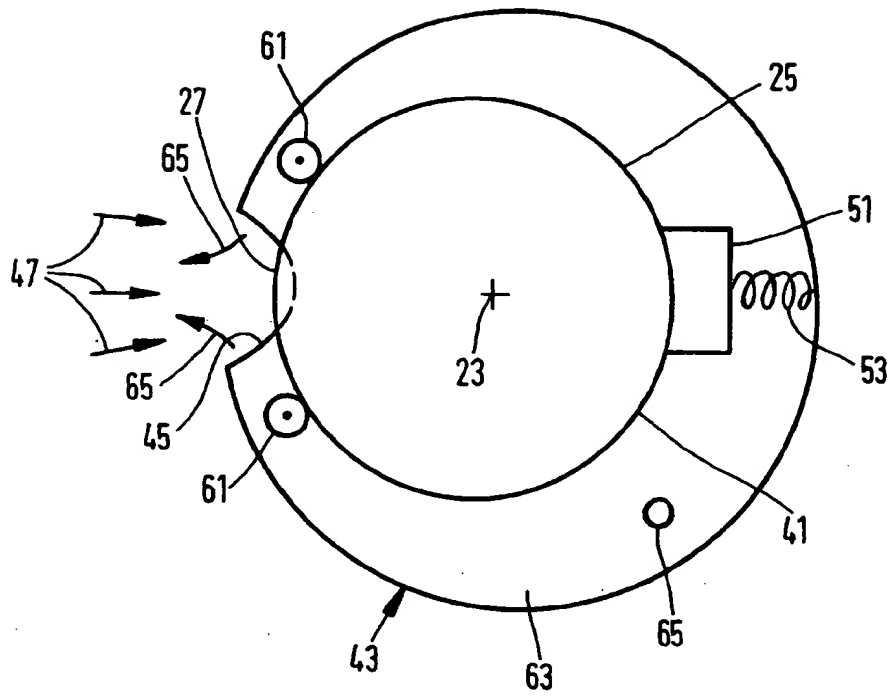


FIG. 3

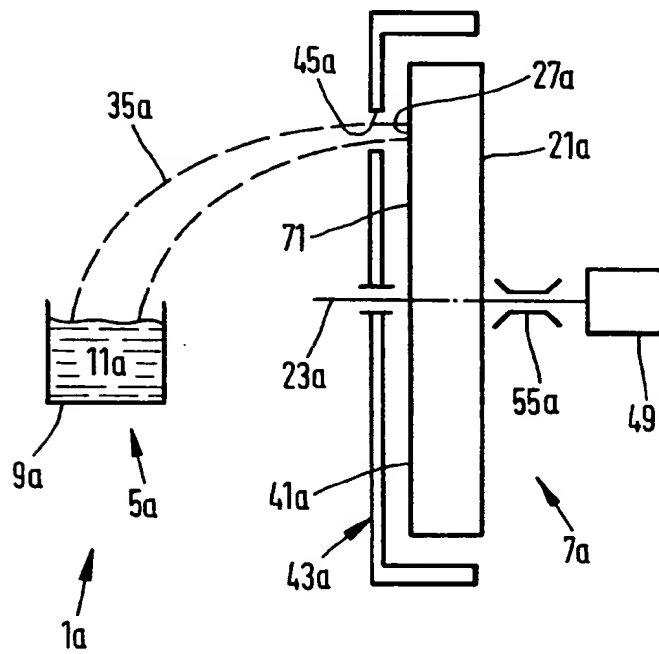


FIG. 4

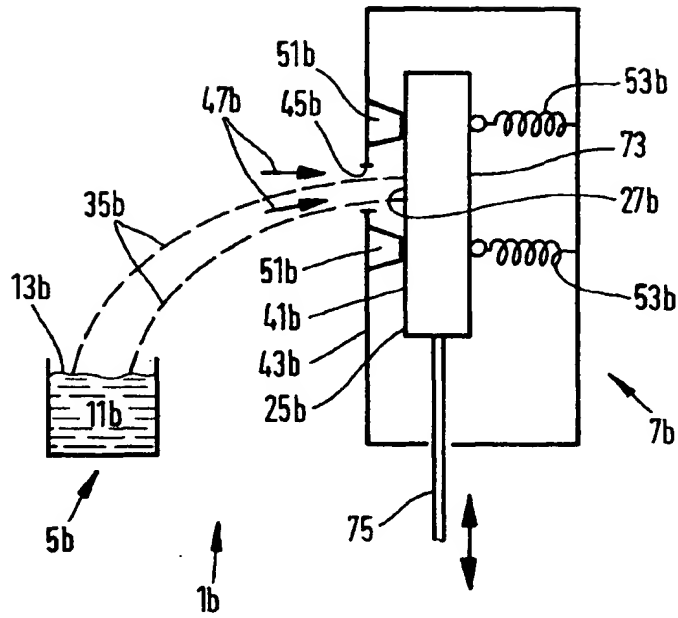
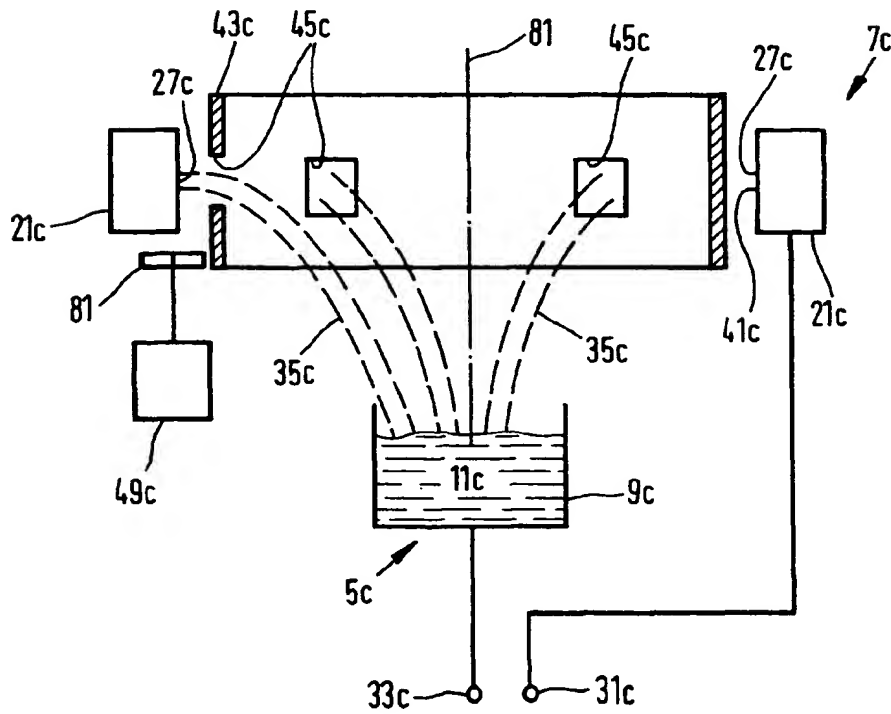
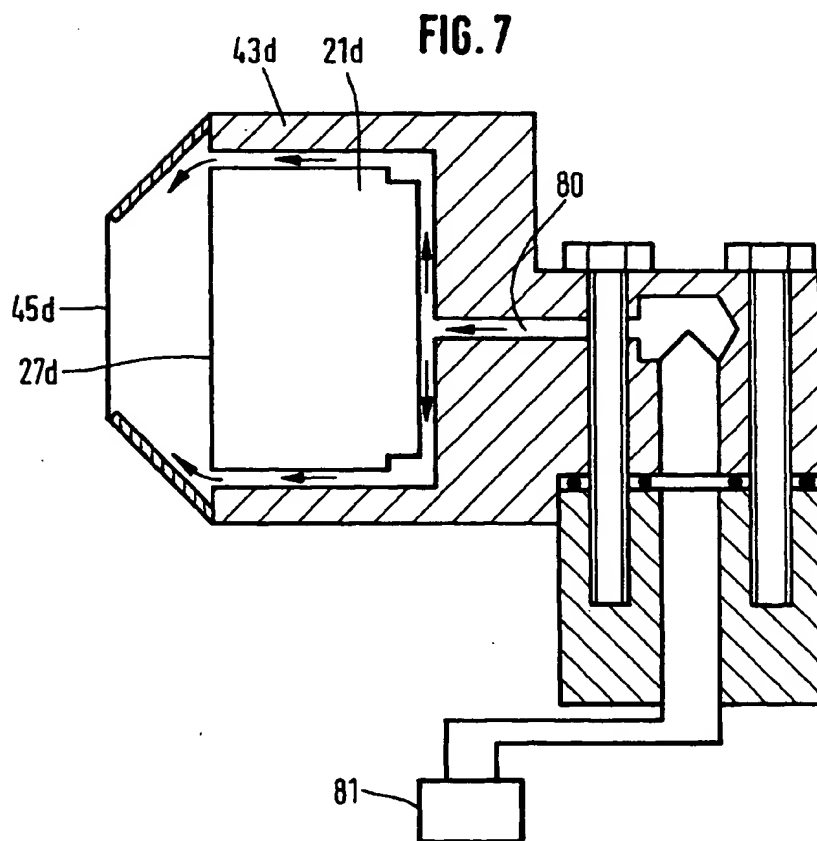
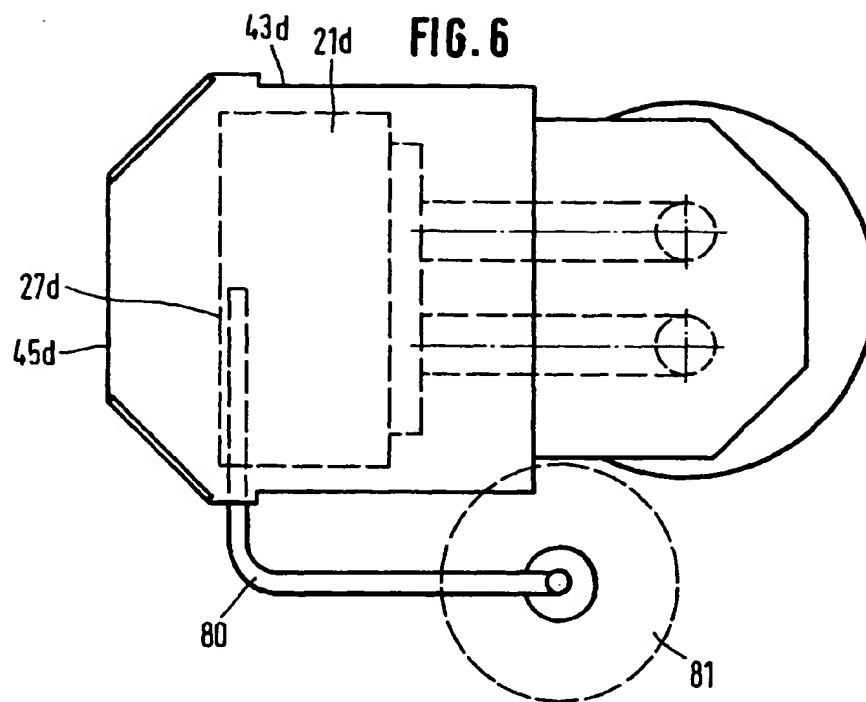


FIG. 5







Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 12 4558

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	DE 40 26 494 A (EHRICH PLASMA COATING) 27. Februar 1992 (1992-02-27) * Seite 5, Zeile 45 - Seite 7, Zeile 30 *	1-20	C23C14/32 H01J37/32
P,A	WO 00 46418 A (MICHAEL KLAUS ;ROEDLING GERT (DE); SCHMIDT FRANK (DE); BANGERT STE) 10. August 2000 (2000-08-10) * das ganze Dokument *	1-20	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C23C H01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Forschungsort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>13. März 2001</b>	Prüfer <b>De Anna, P</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (PdeC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 4558

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-03-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4026494	A	27-02-1992	AU	8291191 A	17-03-1992
			WO	9203841 A	05-03-1992
WO 0046418	A	10-08-2000	AU	2522299 A	25-08-2000

EPO FORM P0401

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

PAT-NO: EP001103630A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 1103630 A1

TITLE: Electrode assembly

PUBN-DATE: May 30, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
GEBELE, THOMAS	DE
BANGERT, STEFAN	DE
BUDKE, ELISABETH DR	DE
GRIMM, HELMUT DR	DE
HENRICH, JUERGEN	DE
HONEKAMP, JUERGEN	DE
ULRICH, JUERGEN	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
APPLIED FILMS GMBH & CO KG	DE

APPL-NO: EP00124558

APPL-DATE: November 9, 2000

PRIORITY-DATA: DE19955373A  
DE10024827A (November 17, 1999  
May 19, 2000)

INT-CL (IPC): C23C014/32;H01J037/32

EUR-CL (EPC): H01J037/32 ; C23C014/32,H01J037/32

ABSTRACT:

CHG DATE=20020202 STATUS=N> An evaporated first material is provided by the surface(13) of an anode arrangement(5) and an evaporated second material is provided by the surface(25) of a cathode arrangement(7). The cathode material surface comprises an active evaporation part(27) supporting the plasma



discharge and a non-active evaporation part taking no part in the plasma discharge. An Independent claim is made for a use of the electrode arrangement

for: a) coating packaging material, in particular

polyethyleneterephthalate(PET) drinks bottles(3) with a diffusion and/or permeation barrier layer; b) coating film strip materials.